

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)
(12) 【公報種別】 特許公報 (B2)
(11) 【特許番号】 第 2 9 8 6 1 9 7 号
(24) 【登録日】 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 0 月 1 日
(45) 【発行日】 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 1 2 月 6 日
(54) 【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルム
(51) 【国際特許分類第 6 版】

C08J 5/18 CFD

B29C 61/06

C08K 5/51

C08L 67/02

// B29K 67:00

B29L 7:00

【 F I 】

C08J 5/18 CFD

B29C 61/06

C08K 5/51

C08L 67/02

【請求項の数】 1

【全頁数】 9

(21) 【出願番号】 特願平 2 - 2 9 4 9 0 1 |

(22) 【出願日】 平成 2 年 (1 9 9 0) 1 0 月 3 0 日

(65) 【公開番号】 特開平 4 - 1 1 7 4 3 2 |

(43) 【公開日】 平成 4 年 (1 9 9 2) 4 月 1 7 日

【審査請求日】 平成 9 年 (1 9 9 7) 2 月 1 8 日

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)
(12) [Kind of Document] Japanese Patent Publication (B2)
(11) [Patent Number] 2nd 986197 number
(24) [Registration Date] 1999 (1999) October 1 day
(45) [Issue Date] 1999 (1999) December 6 day
(54) [Title of Invention] HEAT SHRINK POLYESTER FILM
(51) [International Patent Classification 6th Edition]

C08J 5/18 CFD

B29C 61/06

C08K 5/51

C08L 67/02

// B29K 67: 00

B29L 7: 00

[FI]

C08J 5/18 CFD

B29C 61/06

C08K 5/51

C08L 67/02

[Number of Claims] 1

[Number of Pages in Document] 9

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 2 - 29 4901

(22) [Application Date] 1990 (1990) October 30 days

(65) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 4 - 117432

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1992 (1992) April 17 day

[Date of Request for Examination] 1997 (1997) February 18 day

- | | |
|--|---|
| (31) 【優先権主張番号】 特願平 1-305142 | (31) [Priority Application Number] Japan Patent Application H
ei 1 - 305142 |
| (32) 【優先日】 平 1 (1989) 11月24日 | (32) [Priority Date] Flat 1(1989) November 24 day |
| (33) 【優先権主張国】 日本 (JP) | (33) [Priority Country] Japan (JP) |
| (31) 【優先権主張番号】 特願平 2-142407 | (31) [Priority Application Number] Japan Patent Application H
ei 2 - 142407 |
| (32) 【優先日】 平 2 (1990) 5月30日 | (32) [Priority Date] Flat 2(1990) May 30 days |
| (33) 【優先権主張国】 日本 (JP) | (33) [Priority Country] Japan (JP) |
| (73) 【特許権者】 | (73) [Patent Rights Holder] |
| 【識別番号】 999999999 | [Applicant Code] 999999999 |
| 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社 | [Name] SEKISUI CHEMICAL CO. LTD. (DB 69-053-6024) |
| 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4
号 | [Address] Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Nishitenma 2-4-
4 |
| (72) 【発明者】 | (72) [Inventor] |
| 【氏名】 上ノ町 清巳 | [Name] Upper no town Kiyomi |
| 【住所又は居所】 滋賀県大津市藤尾奥町 1 5 番 1 7-1
0 1 号 | [Address] Shiga Prefecture Otsu City Fujio inner part town 1 5-
7-101 number |
| (72) 【発明者】 | (72) [Inventor] |
| 【氏名】 植田 孝司 | [Name] Ueda Koji |
| 【住所又は居所】 滋賀県近江八幡市川原町 2 丁目 5 番 1
4 号 | [Address] Shiga Prefecture Omi Hachiman City Kawahara town
2-5-14 |
| (72) 【発明者】 | (72) [Inventor] |
| 【氏名】 小河原 宏 | [Name] Small Kawahara Hiroshi |
| 【住所又は居所】 滋賀県大津市南郷 2 丁目 4 2 番 1 5 号 | [Address] Shiga Prefecture Otsu City Nango 2-Chome 4 second
15 number |
| 【審査官】 三谷 祥子 | [Examiner] Mitani Sachiko |
| (56) 【参考文献】 | (56) [Citation(s)] |
| 【文献】 特開 平 3-159727 (JP, A) | [Literature] Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 1597
27(JP,A) |
| (58) 【調査した分野】 (Int. Cl. 6, DB名) | (58) [Field of Search] (International Class 6,DB name) |
| C08J 5/18 | C08J 5/18 |

C08L 67/02

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項１】ジカルボン酸成分とジオール成分とから誘導されるポリエステル系樹脂100重量部と、フタル酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、脂肪族一塩基酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、テトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤、グリコール系可塑剤、およびビスフェノールＡアルキレンオキサイド誘導体より選ばれる少なくとも一種の可塑剤１～40重量部を含む組成物を製膜してなる熱収縮性ポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】 【産業上の利用分野】

本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムに関し、さらに詳しくは、低温収縮性、均一収縮性に優れ、特に、各種容器用収縮ラベルとして有用な熱収縮性ポリエステル系フィルムに関する。

【従来の技術】

熱収縮性フィルムは、再加熱によって収縮する性質を利用して、収縮包装、収縮ラベル、キャップシールなどの用途に広く用いられている。

ところで、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器やガラス容器などの各種容器に対してラベル用として用いられる収縮ラベルには、塩化ビニル系樹脂や発泡ポリスチレンなどの一軸延伸フィルムが主に用いられている。その中でも、熱収縮性塩化ビニル系フィルムは、低温収縮性、印刷特性も良好であるため凡用されている。

ところで、塩化ビニル系樹脂は、耐熱性が低いこと、焼却時に塩化水素を発生すること、などの問題を抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系フィルムを収縮ラベルとして用いたものは、その収縮ラベルと一緒にPET容器の回収利用ができないという問題がある。

一方、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂の熱収縮性フィルムは、耐熱性に優れ、焼却時に塩化水素が発生しないなど、塩化ビニル系樹脂にない特性を有しているので、塩化ビニル系樹脂の熱収縮性フィルムに代わる容器用収縮ラベルとして利用が期待される。

C08L 67/02

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] Polyester resin 100 parts by weight and phthalic acid ester type plasticizer, polyester plasticizer, aliphatic dibasic acid ester type plasticizer and aliphatic monobasic acid ester plasticizer which are induced from dicarboxylic acid component and diol component, film manufacture doing the composition which includes plasticizer 1 to 40 parts by weight of at least one kind which is chosen from the phosphate ester-based plasticizer citric acid ester type plasticizer, epoxy plasticizer, trimellitic acid ester type plasticizer, tetrahydrophthalic acid ester type plasticizer, glycol plasticizer, and bisphenol A alkylene oxide derivative heat shrink polyester film which becomes.

[Description of the Invention] (Industrial Area of Application)

This invention regards heat shrink polyester film, furthermore details, are superior in the low temperature shrinkage behavior and uniform contractile etc regard useful heat shrink polyester film especially, as the contraction label for various container.

(Prior Art)

Heat shrink film, making use of property which is contracted with reheating, the shrink packaging and contraction label, is widely used for cap seal or other application.

By way, vis-a-vis polyethylene terephthalate (PET) container and glass container or other various container vinyl chloride resin and polystyrene foam or other uniaxially drawn film are used to contraction label which is used as the one for label, mainly. Even with among those, heat shrink vinyl chloride film is done, because also the low temperature shrinkage behavior, printing characteristic are satisfactory, common use.

By way, as for vinyl chloride resin, heat resistance is low, hydrogen chloride is generated at time of incineration, or other problem is held. In addition, those which use heat shrink vinyl chloride film as contraction label, is a problem that contraction label and recovery utilization of the PET container is not possible together.

On one hand, heat shrink film of polyethylene terephthalate or other polyester resin to be superior in heat resistance, because hydrogen chloride does not occur such as, has had characteristic which is not vinyl chloride resin at time of incineration, utilization is expected as the contraction label for container which is substituted to heat shrink film of the vinyl chloride resin.

ところが、ポリエステル系樹脂は高い結晶性を有しているため、その熱収縮性フィルムにおいては、熱収縮開始温度が比較的高く、しかも温度上昇に伴って収縮率が急激に増大する傾向を示し、各種容器用収縮ラベルの用途には、生産性や均一収縮性の点で問題がある。

そこで、最近、ポリエステル系樹脂の熱収縮性フィルムについて各種の改良提案がなされている。

例えば、特開昭57-42726号公報には、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールおよび1,4-ジクロヘキサジメタノールよりなる共重合ポリエステルを用いた透明で、ヒートシール性のある熱収縮包装用フィルムが提案されている。

特公昭63-7573号公では、イソフタル酸を共重合成分として含有させることにより、高い結晶性を緩和し、収縮むらやヒートシール性を改良することが提案されている。

また、特公昭64-10332号公報には、テトラフタル酸もしくはその誘導体およびエチレングリコールと1,4-ジクロヘキサジメタノールから誘導される非晶質の共重合ポリエステルと、テレフタル酸もしくはその誘導体とエチレングリコールからなるポリエステル系重合体とからなる組成物を製膜延伸処理した高収縮性ポリエステル系フィルムについて開示されている。

上記先行文献では、熱収縮性ポリエステル系フィルムの原料として、非晶質の共重合ポリエステル、または、非晶質の共重合ポリエステルと結晶性のポリエステルを混合し、ポリエステルの結晶化を抑制したものを使用している。これらは、結晶性のポリエステルテレフタレート原料とする熱収縮性フィルムに比べ、収縮率が大きく、ヒートシール強度が大きく、収縮力応力が低減され、収縮むら、ヒートシール部の裂け易さが改善されるとされている。

しかし、これらの従来の技術では、未だ十分な収縮特性をもつ熱収縮性ポリエステル系フィルムは得られていない。

即ち、上記公知の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮性塩化ビニル系フィルムに比べると、依然として収縮温度が高く、しかも収縮を開始する温度で急激に収縮率が増大するという欠点を有している。

このため、収縮工程での生産性の低下や収縮むらの発

However, as for polyester resin because it has possessed high crystallinity, the heat shrink onset temperature is high relatively regarding heat shrink film,, it shows tendency which shrinkage ratio increases suddenly furthermore attendant upon the temperature rise in application of contraction label for various container, there is a problem in point of productivity and uniform contractile.

Then, various improvement propositions have done recently, concerning the heat shrink film of polyester resin.

As dicarboxylic acid component with transparent which uses copolyester which consists of the ethyleneglycol and 1,4-dichlorohexane dimethanol as terephthalic acid and diol component, heat shrink packaging film which has heat seal property is proposed to for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 57 - 42726 disclosure .

Japan Examined Patent Publication Sho 63 - 7573 number publicly, high crystallinity is eased isophthalic acid by as the copolymer component containing, contraction unevenness and improving heat seal property are proposed.

In addition, it is disclosed in Japan Examined Patent Publication Sho 64 - 103 32 disclosure concerning high shrinkage polyester film which the composition which consists of copolyester of amorphous which is induced from tetraphthalic acid or its derivative and ethyleneglycol and 1,4-dichlorohexane dimethanol and polyester polymer which consists of terephthalic acid or its derivative and ethyleneglycol film manufacture drawing is done.

With above-mentioned prior literature, copolyester of amorphous, or, copolyester and crystalline polyester of amorphous are mixed as starting material of heat shrink polyester film, those which control crystallization of polyester are used. As for these, shrinkage ratio is large in comparison with heat shrink film which designates crystalline polyester terephthalate as starting material, heat seal strength is large, contraction force stress is decreased, it is assumed that contraction unevenness, ease of tearing of the heat sealed section is improved.

But, with these Prior Art, as for heat shrink polyester film which still has sufficient shrink property it is not acquired.

Namely, shrinkage ratio increases suddenly with temperature here as for the heat shrink polyester film of above-mentioned public knowledge, when you compare to heat shrink vinyl chloride film, shrink temperature is high as still, it has possessed deficiency that furthermore starts contraction.

Because of this, problem such as decrease of productivity with

生といった問題は避けられない。特に、ボトルなど首の部分と胴の部分で大きさが異なる容器の収縮ラベルとして用いた場合、温度上昇に伴う急激な収縮率の増大は、密着性の不均一や印刷のゆがみを生じ、実用上重大な問題となる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明の目的は、低温収縮率が良好で、かつ、収縮むらのない均一な収縮が達成できる熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することにある。

本発明者らは、前記従来の技術の有する問題点を克服するために鋭意研究した結果、ジカルボン酸とジオール成分とから誘導されるポリエステル樹脂に、フタル酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、脂肪族一塩基酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、テトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤、グリコール系可塑剤、ビスフェノールAアルキレンオキサイド誘導体などの可塑剤を配合した組成物を用いて製膜して得た熱収縮性ポリエステル系フィルムは、収縮温度を熱収縮性塩化ビニル系フィルム並に低下させることができるとともに、フィルムの温度上昇に伴い収縮が徐々に増加し、収縮むらのない均一な収縮を達成できることを見出した。

本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

〔課題を解決するための手段〕

本発明によれば、ジカルボン酸成分とジオール成分とから誘導されるポリエステル系樹脂100重量部と、フタル酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤、脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、脂肪族一塩基酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、テトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤、グリコール系可塑剤、およびビスフェノールAアルキレンオキサイド誘導体より選ばれる少なくとも一種の可塑剤1～40重量部を含む組成物を製膜してなる熱収縮性ポリエステル系フィルムが提供される。

以下、本発明について詳述する。

(ポリエステル系樹脂)

the shrink step and occurrence of contraction unevenness is not avoided. Especially, when it uses, in portion of neck and portion of the torso as contraction label of container where such as bottle the size differs increase of sudden shrinkage ratio which accompanies temperature rise causes the nonuniform of adhesion, and warp of printing in regard to utility becomes serious problem.

(Problems That Invention Seeks to Solve)

As for object of this invention, low temperature shrinkage ratio being satisfactory, at the same time, it is to offer heat shrink polyester film which can achieve uniform contraction which does not have contraction unevenness.

As for these inventors, In order to overcome problem which aforementioned Prior Art has result of diligent research, Is induced from dicarboxylic acid and diol component to polyester resin which, phthalic acid ester type plasticizer, polyester plasticizer, aliphatic dibasic acid ester type plasticizer, film manufacture doing aliphatic monobasic acid ester plasticizer, phosphate ester-based plasticizer, citric acid ester type plasticizer, epoxy plasticizer, the trimellitic acid ester type plasticizer, tetrahydrophthalic acid ester type plasticizer and glycol plasticizer, making use of composition which combines bisphenol A alkylene oxide derivative or other plasticizer, fact that uniform contraction where as for the heat shrink polyester film which it acquires, contraction increases gradually shrink temperature as it can decrease to like heat shrink vinyl chloride film, attendant upon temperature rise of film, does not have contraction unevenness can be achieved was discovered.

Completing this invention, it is something which reaches point of on the basis of these knowledge.

(means in order to solve problem)

According to this invention, polyester resin 100 parts by weight and phthalic acid ester type plasticizer, polyester plasticizer, aliphatic dibasic acid ester type plasticizer and aliphatic monobasic acid ester plasticizer which are induced from dicarboxylic acid component and diol component, the film manufacture doing composition which includes plasticizer to 40 parts by weight of at least one kind which is chosen from phosphate ester-based plasticizer, citric acid ester type plasticizer, epoxy plasticizer, trimellitic acid ester type plasticizer, tetrahydrophthalic acid ester type plasticizer, the glycol plasticizer, and bisphenol A alkylene oxide derivative heat shrink polyester film which becomes is offered.

You detail below, concerning this invention.

(polyester resin)

本発明で使用するポリエステル系樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分とから誘導されるポリエステル樹脂、またはオキシカルボン酸成分から誘導されるポリエステル樹脂、またはそれらの混合物であり、ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、フェニレンジ酢酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、ドデカジオン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、炭酸など、ジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、キシレングリコール、ハイドロキノン、レゾルシン、ジヒドロキシジフェニル、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物など、オキシカルボン酸成分としては、オキシ安息香酸、オキシアルキル安息香酸、オキシアルコキシフェニル酢酸、オキシナフトエ酸、グリコール酸などをあげることができる。

その中でも、ジカルボン酸成分の50モル%以上がテレフタル酸であり、ジオール成分の50モル%以上がエチレングリコールであるポリエステル系樹脂が用いたものが結晶化を抑制し易く、ヒートシール性にも優れるので特に好適に使用される。

本発明で使用する可塑剤は、前記したとおりの可塑剤より選ばれる少なくとも一種の可塑剤であるが、更に詳しく例示する。

フタル酸エステル系可塑剤としては、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジヘプチルなどのフタル酸ジアルキルエステル類、フタル酸ジベンジルなどがあげられる。

ポリエステル系可塑剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどとアジピン酸、セバチン酸、フタル酸との重合体などがあげられる。

脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤としては、アジピン酸ジオクチル、アジピン酸ジイソデシル、アゼライン酸ジオクチル、アゼライン酸ジヘキシル、セバチン酸ジオクチル、セバチン酸ジイソオクチルなどがあげられる。

脂肪族一塩基酸エステル系可塑剤としては、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸アミル、オレイン酸ブチルなどがあげられる。

リン酸エステル系可塑剤としては、リン酸トリオクチル、リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル2-エチルヘキシルなどがあげられる。

Is used with this invention as for polyester resin which, It is induced from dicarboxylic acid component and diol component polyester resin, Or it is induced from hydroxycarboxylic acid component polyester resin, Or being a mixture of those, to be, As dicarboxylic acid component, terephthalic acid, isophthalic acid, phthalic acid, naphthalenedicarboxylic acid diphenylene dicarboxylic acid, diphenylether di can Bonn acid phenylene di acetic acid, adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, As diol component such as oxalic acid, succinic acid, malonic acid, glutaric acid, pimelic acid, suberic acid, dodecanedioic acid, cyclohexane dicarboxylic acid and carbon dioxide, it can list hydroxybenzoic acid, oxy alkyl benzoic acid, oxy alkoxy phenylacetic acid, the oxynaphthoic acid and glycolic acid etc, as hydroxycarboxylic acid component such as ethyleneglycol, propylene glycol, neopentyl glycol, butanediol, hexanediol, 1,4 - cyclohexane dimethanol, diethylene glycol, polyalkylene glycol, xylene glycol, hydroquinone, resorcinol, dihydroxy biphenyl and alkylene oxide adduct of the bisphenol A.

With among those and 50 mole% or greater of dicarboxylic acid nature to be terephthalic acid, those which polyester resin where 50 mole% or greater of diol component is ethyleneglycol uses to be easy to control crystallization, because it is superior in heat seal property, it is used for especially ideal.

Plasticizer which is used with this invention, as before inscribed it is a plasticizer of at least one kind which is chosen from plasticizer, but furthermore it illustrates in detail.

As phthalic acid ester type plasticizer, you can list dibutyl phthalate, dioctyl phthalate, diheptyl phthalate or other dialkyl phthalate esters and the dibenzyl phthalate etc.

As polyester plasticizer, ethyleneglycol, propylene glycol, 1,3 - butanediol and 1,6 - hexanediol etc and you can list adipic acid, sebacic acid and polymer etc of phthalic acid.

As aliphatic dibasic acid ester type plasticizer, dioctyl adipate diisodecyl adipate and azelaic acid dioctyl, you can list azelaic acid dihexyl, dioctyl sebacate and diisooctyl sebacate etc.

As aliphatic monobasic acid ester plasticizer, you can list butyl stearate, amyl stearate and butyl oleate etc.

As phosphate ester-based plasticizer, you can list trioctyl phosphate, triphenyl phosphate and diphenyl phosphate 2-ethylhexyl etc.

クエン酸エステル系可塑剤としては、クエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリブチル、アセチルクエン酸トリ２－エチルヘキシルなどがあげられる。

エポキシ系可塑剤としては、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、エポキシステアリン酸オクチルなどがあげられる。

トリメリット酸エステル可塑剤としては、トリメメット酸トリブチル、トリメリット酸トリヘキシル、トリメリット酸トリオクチルなどがあげられる。

テトラヒドロフタル酸エステル系可塑剤としては、テトラヒドロフタル酸ジオクチル、テトラヒドロフタル酸ジイソデシルなどがあげられる。

グリコール系可塑剤としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールベンゾエートなどがあげられる。

また、ビスフェノールＡアルキレンオキサイド誘導体としては、ビスフェノールＡにエチレンオキサイドまたはプロピレンオキサイドを付加した化合物があげられる。

これらの可塑剤は、それぞれ単独で、あるいは二種以上組み合わせて用いることができる。

(配合割合)

本発明における上記ポリエステル系樹脂と上記可塑剤との混合割合は、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、可塑剤 1～40重量部であり、好ましくは 2～30重量部、更に好ましくは 3～15重量部である。

上記の可塑剤を配合することによって、ポリエステル系樹脂の結晶化を抑制し、かつ、分子鎖間を滑り易くすることができ、熱収縮性フィルムとした場合に、低温から徐々に収縮を始めさせることが可能となる。これらの可塑剤の配合量が 1 重量部未満であると、分子鎖間の滑りが十分に起こらず、低温収縮性が不十分なものとなり、逆に、40重量部を越えると、熱収縮性フィルムを製造する際の延伸温度においてフィルムの弾性率が著しく低下して延伸困難となり、熱収縮性フィルムが得られない。

なお、この発明における組成物中には、充填剤や着色剤などの添加剤を所望に応じて配合してもよい。

(熱収縮性不フィルムの製造)

As citric acid ester type plasticizer, you can list tributyl citrate, acetyl tributyl citrate and acetylcitric acid tri 2 - ethylhexyl etc.

As epoxy plasticizer, you can list epoxidized soybean oil, epoxidized linseed oil and octyl epoxystearate etc.

As trimellitic acid ester plasticizer, you can list trimellitic acid tributyl, you can list trimellitic acid tri hexyl and the trioctyl trimellitate etc.

As tetrahydrophthalic acid ester type plasticizer, you can list dioctyl tetrahydrophthalate and diisooctyl tetrahydrophthalate etc.

As glycol plasticizer, you can list polyethylene glycol and polyethylene glycol benzoate etc.

In addition, ethylene oxide or it can increase compound which adds the propylene oxide in bisphenol A as bisphenol A alkylene oxide derivative.

With respective alone, or 2 kinds or more combining, you can use these plasticizer.

(proportion)

Mixture fraction of above-mentioned polyester resin and above-mentioned plasticizer in this invention is plasticizer 1 to 40 parts by weight vis-a-vis polyester resin 100 parts by weight, preferably 2 to 30 parts by weight, furthermore is preferably 3 to 15 parts by weight.

You control crystallization of polyester resin by combining above-mentioned plasticizer, at same time, between molecular chain you can make slippery, when it makes heat shrink film, it becomes possible gradually to start contraction from low temperature. When compounded amount of these plasticizer is under 1 part by weight, slip between the molecular chain low temperature shrinkage behavior becomes insufficient ones not to happen in fully, when conversely, it exceeds 40 parts by weight, when producing heat shrink film, the modulus of film decreasing considerably in drawing temperature, becomes the drawing difficult, heat shrink film is not acquired.

Furthermore, it is possible to combine filler and colorant or other additive in the composition in this inventing according to desire.

(Production of heat shrink non-film)

ポリエステル系樹脂と可塑剤とを含む樹脂組成物は、常法により、Tダイ法、チューブラー法などによってシート状に溶融押出し、未延伸フィルムを得る。次いで、未延伸フィルムをロール、テンター、チューブラー法などにより、少なくとも一軸方向に1.5～6倍程度延伸することによって、熱収縮性ポリエステル系フィルムが得られる。

〔作用〕

上記のとおりの特定の可塑剤を含有させて得られた熱収縮性ポリエステル系フィルムは、その可塑剤の作用により、熱収縮性塩化ビニル系フィルムとほぼ同じ70℃前後の低温収縮性を有している。

しかも、熱収縮が開始する温度から温度上昇に伴い、熱収縮性が徐々に増大する傾向を示す。

したがって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムを、ボトルなどの首の部分のような細い所と、胴の部分のような太い所を有する容器の収縮ラベルとして用いると、収縮率が徐々に増大するため、細い所と太い所にかけて円筒状の収縮用ラベルを適用しても、収縮が不均一になることはなく、密着性が良好で、印刷のゆがみも生じない。

この熱収縮性ポリエステル系フィルムは、塩化ビニル系樹脂のものよりも耐熱性に優れているため、例えば、PET容器用収縮ラベルとして用い、レトルト処理を行ってもラベルが変形しない。

また、塩化ビニル系樹脂のように焼却時に塩化水素が発生することがない。さらに、この熱収縮性ポリエステル系フィルムはPET容器と同種原料からなるので、ラベルを付けたままPET樹脂の回収再利用が可能である。

このように、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムに比べて、低温で収縮するため生産性が向上し、かつ、フィルムの温度上昇に伴い収縮率が徐々に増加するため、収縮むらが発生しないなどの優れた収縮特性を発揮する。

〔実施例〕

以下、この発明について、実施例および比較例をあげて具体的に説明する。

なお、以下重量部は単に部と記す。

Melt extrusion it does resin composition which includes with polyester resin and the plasticizer, in sheet with conventional method, with T-die method, and tubular method etc obtains undrawn film. Next, heat shrink polyester film is acquired by 1.5 to 6-fold extent drawing at least in uniaxial direction the undrawn film with roll, tenter and tubular method etc.

(Action)

Containing specific plasticizer of above-mentioned sort, heat shrink polyester film which it acquires has had low temperature shrinkage behavior approximately of almost same 70 °C as heat shrink vinyl chloride film with action of plasticizer.

Furthermore, from temperature which thermal contraction starts attendant upon the temperature rise, tendency which heat shrink increases gradually is shown.

Therefore, This heat shrink polyester film, Thin place like portion of bottle or other neck and, when it uses, as the contraction label of container which possesses thick place like the portion of torso because shrinkage ratio increases gradually, thin place applying on thick place, applying label for contraction of cylinder, there are not times when contraction becomes nonuniform, the adhesion is satisfactory, either warp of printing does not occur.

Because it is superior in heat resistance in comparison with the use of the vinyl chloride resin, it uses this heat shrink polyester film, does retort treatment as contraction label for the for example PET container, and label does not become deformed.

In addition, like vinyl chloride resin there are not times when hydrogen chloride is generated at time of incineration. Furthermore, because this heat shrink polyester film consists of PET container and same kind starting material, the recovery and reuse of PET resin is possible with while label is attached.

This way, as for heat shrink polyester film of this invention, in order to contract with the low temperature, in comparison with conventional heat shrink polyester film, productivity improves, at same time, shrinkage ratio increases gradually because attendant upon temperature rise of film, or other where contraction unevenness does not occur the shrink property which is superior is shown.

(Working Example)

Below, concerning this invention, listing Working Example and Comparative Example, you explain concretely.

Furthermore, as for parts by weight below section you inscribe

(実施例 1)

シカルボン酸成分がテレフタル酸よりなり、ジオール成分がエチレングリコール70モル%、1,4-シクロヘキサジメタノール30モル%よりなる共重合ポリエステル100部と、可塑剤としてフタル酸ジブチル (DBP) 5部よりなる組成物を溶融押出し、厚さ120 μ mの未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを80°Cで横方向に3.0倍に延伸し、厚さ40 μ mの熱収縮性フィルムを得た。

この熱収縮性フィルムについて、60°C~110°Cの温度域の10°C毎における横方向の各収縮率を測定した。

収縮率の測定は、サンプルを横方向に長さ100mm、幅10mmに切断し、測定温度に設定した熱風中で5分間収縮させて、収縮率を測定した。

(実施例 2 ~ 19)

第1表に示すとおりのポリエステル樹脂100部と、可塑剤5部よりなる組成物をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得、同様に評価した。

(比較例 1 ~ 2)

第1表に示すとおりのポリエステル樹脂を用い、可塑剤を使用しなかった以外は、実施例1と同様にして熱収縮性フィルムを得、同様に評価した。

以上の実施例1~19および比較例1~2の結果を一括

esimply.

(Working Example 1)

Dicarboxylic acid component consists of terephthalic acid, composition which consists of dibutyl phthalate (DBP) 5 parts copolyester 100 parts and plasticizer where diol component consists of ethyleneglycol 70 mole% and the 1,4 - cyclo hexa dimethanol 30 mole% melt extrusion was done, undrawn film of thickness 120 μ m was acquired.

With 80 °C in transverse direction drawing this undrawn film in 3.0 time, it acquired heat shrink film of thickness 40 μ m.

Concerning this heat shrink film, each shrinkage ratio of transverse direction in every 10 °C of the temperature region of 60 °C to 110 °C was measured.

sample in transverse direction it cut off measurement of shrinkage ratio, in the length 100 mm, and width 10 mm 5 min contracting in hot air which is set to measurement temperature, it measured shrinkage ratio.

(Working Example 2 to 19)

As shown in Table 1, other than using composition which consists of the polyester resin 100 parts and plasticizer 5 part respectively, you obtained heat shrink film to similar to Working Example 1, appraised in same way.

(Comparative Example 1 to 2)

As shown in Table 1, besides plasticizer is not used making use of the polyester resin, you obtained heat shrink film to similar to Working Example 1, appraised in the same way.

Lumping together Working Example 1 to 19 above, and result

して第2表に示した。

of Comparative Example 1 to 2 it showed in Table 2.

第1表 (その1)

		ポリエステル系樹脂		可塑剤
		ジカルボン酸 〔 () 内はモル%〕	ジオール	
実 施 例	1	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサン ジメタノール (30)	フタル酸ジオクチル (DBP)
	2	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	フタル酸ジオクチル (DOP)
	3	ポリエチレンテレフタレート		フタル酸ジヘプチル (DHP)
	4	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	フタル酸ポリエステル系 (ポリサイザー P-29 * 1)
	5	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	アジピン酸ポリエステル系 (ポリサイザー W-4000 * 2)
	6	ポリエチレンテレフタレート		セバチン酸ポリエステル系 (ポリサイザー P-202 * 3)
	7	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	セバチン酸ジオクチル(DOS)
	8	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	アゼライン酸ジオクチル(DOZ)
	9	ポリエチレンテレフタレート		アジピン酸ジオクチル(DOA)

注) * 1, * 2, * 3 : 大日本インキ化学工業株式会社製。

第1表 (その2)

		ポリエステル系樹脂		可塑剤
		ジカルボン酸 (() 内はモル%)	ジオール	
実 施 例	10	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサン ジメタノール (30)	オレイン酸ブチル (BO)
	11	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	ステアリン酸ブチル (BS)
	12	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	リン酸ジフェニル2- エチルヘキシル (ODP)
	13	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	リン酸トリオクチル (TOP)
	14	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	アセチルクエン酸ト リブチル (ATBC)
	15	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	クエン酸トリブチル (TBC)
	16	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	エポキシ化大豆油 (ESBO)
	17	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	トリメリット酸トリ オクチル (TOTM)
	18	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	テトラヒドロフタル 酸ジオクチル (DOTP)

第1表 (その3)

		ポリエステル系樹脂		可塑剤
		ジカルボン酸 (() 内はモル%)	ジオール	
実 施 例	19	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキサン ジメタノール (30)	ポリエチレングリコ ール (PEG)
	20	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	ビスフェノールAエ チレンオキサイド付 加物 (ニューポール -100 * 4)
比 較 例	1	テレフタル酸	エチレングリコール(70) 1,4-シクロヘキシル ジメタノール (30)	—————
	2	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール	—————

注) * 4 : 三洋化成工業株式会社製

第2表 (その1)

		熱収縮率 (横方向%)					
		60℃	70℃	80℃	90℃	100℃	110℃
実 施 例	1	5	38	52	60	67	70
	2	3	23	46	58	60	60
	3	0	18	45	52	50	50
	4	3	40	51	58	63	65
	5	4	43	56	64	68	69

第2表 (その2)

		熱収縮率 (横方向%)					
		60℃	70℃	80℃	90℃	100℃	110℃
実 施 例	6	0	23	43	50	53	54
	7	6	40	62	64	62	62
	8	2	24	62	64	63	53
	9	0	15	48	56	51	50
	10	5	41	64	65	65	65
	11	0	17	56	64	64	65
	12	5	45	66	66	66	68
	13	3	38	60	65	64	65
	14	8	46	56	61	64	67
	15	4	38	66	67	68	67
	16	0	16	57	60	59	59
	17	2	21	63	66	66	66
	18	6	42	65	65	66	66
	19	0	10	58	60	60	59
	20	0	30	65	65	66	65
比 較 例	1	0	2	63	65	68	68
	2	0	3	40	39	38	36

第2表から明らかなように、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮性塩化ビニル系フィルムの熱収縮開始温度である70℃付近での低温収縮を行うことができる。さらに、重要なことは、収縮温度が上昇するにつれて、収縮率が徐々に大きくなる傾向を示すことで

As been clear from Table 2, as for heat shrink polyester film of this invention, it is possible to contract with 70 °C vicinity which is a thermal contraction onset temperature of heat shrink vinyl chloride film low temperature. Furthermore, important thing, as shrink temperature rises, is to show

ある。したがって、急激な収縮率の上昇による不均一な収縮現象を克服することができる。

これに対して、可塑剤を使用していない比較例 1～2 の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮開始温度が 80℃で急激な収縮率の上昇を示している。

〔発明の効果〕

本発明によれば、低温収縮が可能で、かつ、収縮むらのない均一収縮性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができる。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、耐熱性が良好で、塩化ビニル系樹脂のように焼却時に塩化水素を発生することがない。しかも、収縮温度上昇に伴い収縮率が急激に増大することなく、徐々に増加し、収縮むらのない均一な収縮を達成できるため、特に、PET 容器などの各種容器用収縮ラベルの分野に有用である。

tendency where shrinkage ratio gradually becomes large. Therefore, nonuniform contraction phenomenon due to rise of sudden shrinkage ratio can be overcome.

Vis-a-vis this, heat shrink polyester film of Comparative Example 1 to 2 which does not use plasticizer, the heat shrink onset temperature being 80 °C, has shown rise of sudden shrinkage ratio.

(Advantages of invention)

According to this invention, low temperature contraction being possible, at the same time, heat shrink polyester film which is superior in uniform contractile which does not have contraction unevenness can be offered.

Heat shrink polyester film of this invention, heat resistance being satisfactory, like vinyl chloride resin are not times when hydrogen chloride is generated at time of incineration. Furthermore, attendant upon shrink temperature rise, without shrinkage ratio increasing suddenly, because uniform contraction which increases gradually, does not have contraction unevenness can be achieved, especially, it is useful in field of contraction label for PET container or other various container.